

так и для определения структурных параметров. Установлена область гомогенности твердых растворов, характеризующихся кубической структурой двойного перовскита.

Изучены температурные зависимости общей электропроводности в атмосферах с различным содержанием паров воды (влажная атмосфера  $p_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}$  атм.; сухая атмосфера  $p_{\text{H}_2\text{O}}=3.5 \cdot 10^{-5}$  атм.), показано, что образцы реагируют на смену влажности атмосферы, как результат появления протонной проводимости.

Используемый метод допирования позволил увеличить как кислородно-ионную, так и протонную проводимость. Обсуждены концентрационные зависимости общей электропроводности.

На основании полученных результатов проведено обсуждение влияния допирования на транспортные свойства  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$ .

Коллектив авторов выражает благодарность Анимиде И.Е. за помощь в постановке задачи и обсуждении результатов.

## **АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА МОНОСИЛИЦИДАХ МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ**

*Пантелеева В.В., Костров А.И., Шеин А.Б.*

Пермский государственный национальный  
исследовательский университет

614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Силициды переходных металлов отличаются весьма большим разнообразием свойств и исключительно широкой областью применения в технике. Среди этих соединений встречаются проводники с высокой электропроводностью, полупроводники, парамагнетики. Разнообразны также их термодинамические и электрохимические характеристики. Силициды переходных металлов представляют несомненный интерес и как конструкционные материалы, поскольку обладают высоким химическим сопротивлением в широком диапазоне агрессивных сред.

Цель настоящей работы – исследование анодного поведения моносилицидов металлов триады железа ( $\text{FeSi}$ ,  $\text{CoSi}$  и  $\text{NiSi}$ ) в растворах (0,1 – 5) М  $\text{NaOH}$  методами стационарной и циклической вольтамперометрии, электрохимической импедансной спектроскопии.

Измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата Solartron 1280C в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с разделенными пористой стеклянной диафрагмой катодным и анодным отделениями. Скорость развертки потенциала при измерении циклических вольтамперограмм составляла  $v = 10$  мВ/с. Диапазон частот в импеданс-

ных измерениях – от 20 кГц до 0,002 Гц. Амплитуда переменного сигнала – 10 мВ.

Анодные потенциостатические кривые FeSi, CoSi и NiSi в растворах (0,1 – 5) М NaOH имеют слабо выраженный участок активного растворения, за которым следует область пассивного состояния, характеризующаяся слабой зависимостью плотности тока от потенциала электродов. По мере повышения концентрации NaOH потенциалы коррозии и перепассивации смещаются в катодном направлении, отмечается заметное увеличение  $i$  в области транспассивного состояния.

Циклические вольтамперные кривые FeSi, CoSi и NiSi в растворе 1М NaOH на обратном ходе имеют катодные пики, соответствующие восстановлению высших оксидов ( $\gamma$ -FeOOH до Fe(OH)<sub>2</sub>; CoO<sub>2</sub> до Co(OH)<sub>3</sub> и Co(OH)<sub>3</sub> до Co(OH)<sub>2</sub>; NiOOH до Ni(OH)<sub>2</sub>). Во втором и последующих циклах пики, присутствовавшие в первом цикле поляризации в области потенциалов активного растворения, не повторяются, что указывает на необратимость протекания в данных условиях процессов формирования поверхностных пассивирующих пленок: Fe(OH)<sub>2</sub>, Co(OH)<sub>2</sub> и Ni(OH)<sub>2</sub> соответственно.

Спектры импеданса, описывающие поведение FeSi и CoSi в растворах NaOH в области активного растворения, переходной области и области пассивного состояния, представляют собой однотипные кривые, состоящие из полуокружности емкостного типа в области высоких частот и низкочастотной наклонной прямой. С увеличением анодной поляризации импеданс систем монотонно повышается. Смещение потенциала в транспассивную область приводит к существенному увеличению наклона низкочастотной прямой и последующему ее исчезновению. Спектры импеданса NiSi состоят из двух перекрывающихся полуокружностей, расположенных в емкостной полуплоскости. NiSi-электрод характеризуется значительно большими значениями  $|Z|$  по сравнению с FeSi- и CoSi-электродами.

Для моделирования поведения FeSi и CoSi использована схема, описывающая образование на поверхности электродов двухслойной пленки нерастворимых продуктов анодного окисления металлической составляющей сплава. В случае NiSi-электрода пассивирующая пленка имеет однослойное строение.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31016 мол\_а.*